

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年11月11日 (11.11.2004)

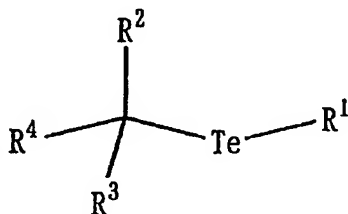
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/096870 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/00 (74) 代理人: 田村 巖 (TAMURA, Iwao); 〒561-0872 大阪府豊中市 寺内 1 丁目 9 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005989
- (22) 国際出願日: 2004年4月26日 (26.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-121223 2003年4月25日 (25.04.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府 大阪市 中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山子 茂 (YAMAGO, Shigeru) [JP/JP]; 〒606-8152 京都府 京都市 左京区一乗寺下り松町 1 5-6 0 5 Kyoto (JP). 吉田 潤一 (YOSHIDA, Junichi) [JP/JP]; 〒573-0076 大阪府 枚方市 東香里元町 6-1 8 Osaka (JP). 亀島 隆 (KAMESHIMA, Takashi) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社研究技術センター内 Tokushima (JP).
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF LIVING-RADICAL POLYMERS AND POLYMERS

(54) 発明の名称: リビングラジカルポリマーの製造方法及びポリマー



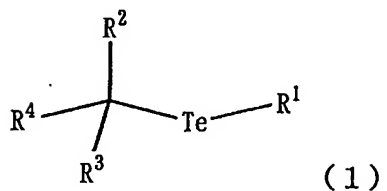
(1)

(57) Abstract: A process for the production of living-radical polymers, characterized by polymerizing a vinyl monomer by the use of an organotellurium compound represented by the general formula (1), an azo polymerization initiator, and a ditelluride compound represented by the general formula (2); and living-radical polymers obtained by the process: (1) [wherein  $R^1$  is  $C_{1-8}$  alkyl, aryl, substituted aryl, or an aromatic heterocyclic group;  $R^2$  and  $R^3$  are each hydrogen or  $C_{1-8}$  alkyl; and  $R^4$  is aryl, substituted aryl, an aromatic heterocyclic group, acyl, oxycarbonyl, or cyano]  $(R^1Te)_2$  (2) [wherein  $R^1$  is as defined above].



## (57) 要約:

式(1)で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式(2)で表されるジテルリド化合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法、及びそれより得られうるリビングラジカルポリマー。



〔式中、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕



〔式中、 $R^1$ は、上記と同じ。〕

## 明 細 書

## リビングラジカルポリマーの製造方法及びポリマー

## 5 技術分野

本発明は、リビングラジカルポリマーの製造方法及びそれより得られるリビングラジカルポリマーに関する。

## 背景技術

10 アゾ系化合物は、ラジカル重合の開始剤として用いられている。特に A I B N (2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル) は、アゾ系ラジカル重合開始剤の中でも重要で広く使用されている。このような反応としては、非常に多様なモノマー、例えば、スチレン、(メタ) アクリル酸アルキルやアクリロニトリル等のビニルモノマーの重合に使用されている。

15 上記方法は、多様なモノマーに対して重合反応が可能であるが、生成物の分子量と分子量分布の精密な制御には不向きである。

このような問題を解消するものとして、A I B N、ジフェニルジテルリド (D P D T e) を用いてスチレンを重合させて、ポリスチレンを得る方法が知られている (例えば、非特許文献 1 参照)。

20 しかしながら、この方法はまずジテルリド化合物として芳香族系の D P D T e のみを用い、ビニルモノマーとしてスチレンのみを用いることを開示し、分子量分布 ( $P D = M w / M n$ ) も 1.18 ~ 1.26 程度のポリマーが得られている。従ってこの文献からビニルモノマーとしてスチレンを用いる場合には分子量分布 ( $P D = M w / M n$ ) が制御されて  
25 いるものが得られることがわかるが、スチレン以外のビニルモノマーについての知見は不明である。そこで (メタ) アクリル酸エステルのような

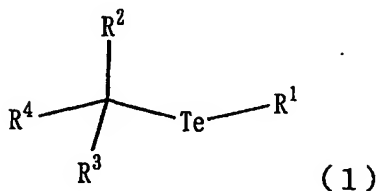
な他のビニルモノマーについて研究したところ、この方法では優れた分子量分布が得られないことが判明した。

〔非特許文献1 Polymer Bulletin 43, 143-150 (1999)〕

- 5 本発明の目的は、式(1)で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式(2)で表されるジテルリド化合物を用いて、スチレンのみならずその他の(メタ)アクリル酸エステルのようなビニルモノマーであつても、温和な条件下で、より一層精密な分子量及び分子量分布(PD=Mw/Mn)を有するリビングラジカルポリマーが得られるリビングラジカルポリマーの製造方法及び該ポリマーを提供することにある。
- 10

#### 発明の開示

- 本発明は、式(1)で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式(2)で表されるジテルリド化合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法、及びそれより得られうるリビングラジカルポリマーに係る。
- 15

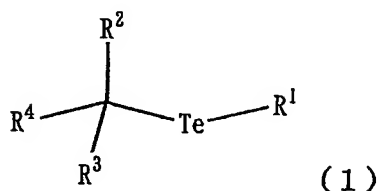


- 〔式中、R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルキル基を示す。R<sup>4</sup>は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕
- 20



〔式中、 $R^1$ は、上記と同じ。〕

本発明のリビングラジカルポリマーは、式（１）で表される有機テルル化合物と式（２）で表される化合物の存在下、アゾ系重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合させることにより製造される。



5

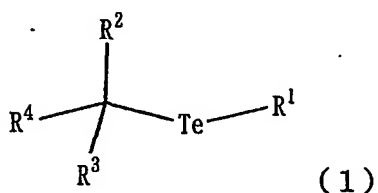
〔式中、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

10



〔式中、 $R^1$ は、上記と同じ。〕

本発明で使用する式（１）で表される有機テルル化合物は、次の通りである。



15 〔式中、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

$R^1$ で示される基は、具体的には次の通りである。

20

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピ

ル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等の炭素数1~8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を挙げることができる。好ましいアルキル基としては、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、  
5 より好ましくはメチル基、エチル基又は*n*-ブチル基が良い。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等、置換アリール基としては置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等、芳香族ヘテロ環基としてはピリジル基、ピロール基、フリル基、チ  
10 エニル基等を挙げることができる。上記置換基を有しているアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、 $-COR^a$ で示されるカルボニル含有基( $R^a = C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基、アリーロキシ基)、スルホニル基、トリフルオロメチル基等を挙げ  
15 ることができる。好ましいアリール基としては、フェニル基、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。また、これら置換基は、1個又は2個置換しているのが良く、パラ位若しくはオルト位が好ましい。

$R^2$ 及び $R^3$ で示される各基は、具体的には次の通りである。

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、上記 $R^1$ で示したアルキル基と同様  
20 のものを挙げることができる。

$R^4$ で示される各基は、具体的には次の通りである。

アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基としては上記 $R^1$ で示した基と同様のものを挙げることができる。

アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイ  
25 ル基、トルオイル基等の $C_1 \sim C_8$ のアシル基を挙げることができる。

オキシカルボニル基としては、 $-COOR^b$  ( $R^b = H, C_1 \sim C_8$ のア

ルキル基、アリール基)で示される基が好ましく、例えばカルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げることができる。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

好ましい $R^4$ で示される各基としては、アリール基、置換アリール基、オキシカルボニル基又はシアノ基が良い。好ましいアリール基としては、フェニル基が良い。好ましい置換アリール基としては、ハロゲン原子置換フェニル基、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。また、これらの置換基は、ハロゲン原子の場合は、1~5個置換しているのが良い。アルコキシ基やトリフルオロメチル基の場合は、1個又は2個置換しているのが良く、1個置換の場合は、パラ位若しくはオルト位が好ましく、2個置換の場合は、メタ位が好ましい。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

好ましい(1)で示される有機テルル化合物としては、 $R^1$ が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 $R^2$ 及び $R^3$ が、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 $R^4$ が、アリール基、置換アリール基、オキシカルボニル基で示される化合物が良い。特に好ましくは、 $R_1$ が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 $R^2$ 及び $R^3$ が、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示し、 $R^4$ が、フェニル基、置換フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

式(1)で示される有機テルル化合物は、具体的には次の通りである。

有機テルル化合物としては、(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-クロロ-4-(メチルテラニル-メチル)ベン

ゼン、1-ヒドロキシ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-  
メトキシ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-アミノ-4-  
-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(メチルテ  
ラニル-メチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(メチルテラニル-メチ  
5 ル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(メチルテラニル-メチ  
ル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(メチルテラニル-メチ  
ル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(メチルテラニル-メチ  
ル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(メチルテラニル-メ  
チル)ベンゼン、1-スルホニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベ  
10 ンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(メチルテラニル-メチル)ベ  
ンゼン、1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、  
1-ヒドロキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メ  
トキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-アミノ-  
4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(1-  
15 -メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(1-メチル  
テラニル-エチル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(1-メチ  
ルテラニル-エチル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(1-  
メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-  
(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル  
20 -4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-スルホニル-4-  
(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル  
-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-(1-メチルテ  
ラニル-エチル)-3,5-ビス-トリフルオロメチルベンゼン、1,  
2,3,4,5-ペンタフルオロ-6-(1-メチルテラニル-エチ  
25 ル)ベンゼン、1-クロロ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベ  
ンゼン、1-ヒドロキシ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼ



ン、1-メトキシ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、  
1-アミノ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-ニ  
トロ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-シアノ-  
4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-メチルカルボニ  
5 ル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-フェニルカル  
ボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-メト  
キシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1  
-フェノキシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベン  
ゼン、1-スルホニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼ  
10 ン、1-トリフルオロメチル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)  
ベンゼン、2-(メチルテラニル-メチル)ピリジン、2-(1-メチ  
ルテラニル-エチル)ピリジン、2-(2-メチルテラニル-プロピ  
ル)ピリジン、2-メチル-2-メチルテラニル-プロパナール、3-  
メチル-3-メチルテラニル-2-ブタノン、2-メチルテラニル-エ  
15 タン酸メチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸メチル、2-メチル  
テラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-エタ  
ン酸エチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸エチル、2-メチルテ  
ラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、[エチル-2-メチル-2-  
メチルテラニル-プロピオネート]、2-(n-ブチルテラニル)-2-  
20 -メチルプロピオン酸エチル、[エチル-2-メチル-2-n-ブチル  
テラニル-プロピオネート]、2-メチルテラニルアセトニトリル、2-  
メチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニル  
プロピオニトリル、(フェニルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-フェ  
ニルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-フェニルテラニル-プロピ  
25 ル)ベンゼン等を挙げることができる。また上記において、メチルテラ  
ニル、1-メチルテラニル、2-メチルテラニルの部分がそれぞれエチ

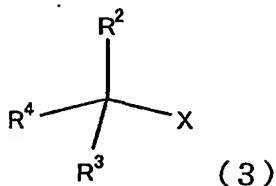
ルテラニル、1-エチルテラニル、2-エチルテラニル、ブチルテラニル、1-ブチルテラニル、2-ブチルテラニルと変更した化合物も全て含まれる。

好ましくは、(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、[エチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート]、2-(n-ブチルテラニル)-2-メチルプロピオン酸エチル [エチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピオネート]、1-(1-メチルテラニル-エチル)-3,5-ビス-トリフルオロメチルベンゼン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロ-6-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、2-メチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリル、(エチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-エチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-エチルテラニル-プロピル)ベンゼン、2-エチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-エチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-エチルテラニルプロピオニトリル、(n-ブチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-n-ブチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-n-ブチルテラニル-プロピル)ベンゼン、2-n-ブチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-n-ブチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-n-ブチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-n-ブチルテラニルプロピオニトリルが良い。

式(1)で示される有機テルル化合物は、式(3)の化合物、式

(4) の化合物および金属テルルを反応させることにより製造することができる。

上記、式(3)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。



[式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、上記と同じ。Xは、ハロゲン原子を示す。]

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>で示される各基は、上記に示した通りである。

10 Xで示される基としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等のハロゲン原子を挙げることができる。好ましくは、塩素、臭素が良い。

具体的な化合物としては、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、1-クロロ-1-フェニルエタン、1-ブロモ-1-フェニルエタン、2-クロロ-2-フェニルプロパン、2-ブロモ-2-フェニルプロパン、p-クロロベンジルクロライド、p-ヒドロキシベンジルクロライド、p-メトキシベンジルクロライド、p-アミノベンジルクロライド、p-ニトロベンジルクロライド、p-シアノベンジルクロライド、p-メチルカルボニルベンジルクロライド、フェニルカルボニルベンジルクロライド、p-メトキシカルボニルベンジルクロライド、p-フェノキシカルボニルベンジルクロライド、p-スルホニルベンジルクロライド、p-トリフルオロメチルベンジルクロライド、1-クロロ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メト

15

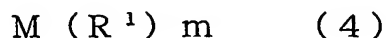
20

キシフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-メトキシフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-アミノフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-アミノフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-ニトロフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-ニトロフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-シアノフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-シアノフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-メチルカルボニルフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-メチルカルボニルフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-メトキシカルボニルフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-メトキシカルボニルフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-スルホニルフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-スルホニルフェニル) エタン、1-クロロ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル) エタン、1-ブロモ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル) エタン、2-クロロ-2-(p-クロロフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(p-クロロフェニル) プロパン、2-クロロ-2-(p-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(p-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-クロロ-2-(p-メトキシフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(p-メトキシフェニル) プロパン、2-クロロ-2-(p-アミノフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(p-アミノフェニル) プロパン、2-クロロ-2-(p-ニトロフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(p-ニトロフェニル) プロパン、2-クロロ-2-(p-シアノフェニル) プロパン、2-ブロモ-2-(p-シアノフェニル) プロパン、2-クロロ-2-(p-メチルカルボニルフェニル) プロパン、2-ブロモ

ー 2 ー (p-メチルカルボニルフェニル) プロパン、 2-クロロ-2-  
(p-フェニルカルボニルフェニル) プロパン、 2-ブロモ-2- (p  
(p-フェニルカルボニルフェニル) プロパン、 2-クロロ-2- (p-メ  
トキシカルボニルフェニル) プロパン、 2-ブロモ-2- (p-メトキシ  
5 カルボニルフェニル) プロパン、 2-クロロ-2- (p-フェノキシ  
カルボニルフェニル) プロパン、 2-ブロモ-2- (p-フェノキシカ  
ルボニルフェニル) プロパン、 2-クロロ-2- (p-スルホニルフェ  
ニル) プロパン、 2-ブロモ-2- (p-スルホニルフェニル) プロパン、  
2-クロロ-2- (p-トリフルオロメチルフェニル) プロパン、 2-  
10 ブロモ-2- (p-トリフルオロメチルフェニル) プロパン、 2- (クロ  
ロメチル) ピリジン、 2- (ブロモメチル) ピリジン、 2- (1-クロ  
ロエチル) ピリジン、 2- (1-ブロモエチル) ピリジン、 2- (2-クロ  
ロプロピル) ピリジン、 2- (2-ブロモプロピル) ピリジン、 2-  
クロロエタン酸メチル、 2-ブロモエタン酸メチル、 2-クロロプロピ  
15 オン酸メチル、 2-ブロモエタン酸メチル、 2-クロロ-2-メチルプ  
ロピオン酸メチル、 2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸メチル、 2-  
クロロエタン酸エチル、 2-ブロモエタン酸エチル、 2-クロロプロピ  
オン酸エチル、 2-ブロモエタン酸エチル、 2-クロロ-2-エチルプ  
ロピオン酸エチル、 2-ブロモ-2-エチルプロピオン酸エチル、 2-  
20 クロロアセトニトリル、 2-ブロモアセトニトリル、 2-クロロプロピ  
オニトリル、 2-ブロモプロピオニトリル、 2-クロロ-2-メチルプ  
ロピオニトリル、 2-ブロモ-2-メチルプロピオニトリル (1-プロ  
モエチル) ベンゼン、 エチル-2-ブロモ-イソブチレート、 1-  
(1-ブロモエチル) -4-クロロベンゼン、 1- (1-ブロモエチ  
25 ル) -4-トリフルオロメチルベンゼン、 1- (1-ブロモエチル) -  
3, 5-ビス-トリフルオロメチルベンゼン、 1, 2, 3, 4, 5-ペ

ンタフルオロー 6 - (1 - プロモエチル) ベンゼン、1 - (1 - プロモエチル) - 4 - (メトキシベンゼン)、エチル - 2 - プロモ - イソブチレート等を挙げることができる。

上記、式 (4) で表される化合物としては、具体的には次の通りである。



[式中、 $R^1$ は、上記と同じ。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。]

10  $R^1$ で示される基は、上記に示した通りである。

Mで示されるものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、銅を挙げることができる。好ましくは、リチウムが良い。

15 なお、Mがマグネシウムの時、化合物 (4) は  $Mg(R^1)_2$  でも、  
或いは  $R^1MgX$  (Xは、ハロゲン原子) で表される化合物 (グリニャール試薬) でもよい。Xは、好ましくは、クロロ原子、プロモ原子がよい。

具体的な化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n - ブチルリチウム、フェニルリチウム、p - クロロフェニルリチウム、p -  
20 メトキシフェニルリチウム、p - ニトロフェニルリチウム等を挙げることができる。好ましくは、メチルリチウム、エチルリチウム、n - ブチルリチウム、フェニルリチウムが良い。

上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

25 金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、テトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭

化水素、ジアルキルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、金属テルル1gに対して1～100ml、好ましくは、5～20mlが良い。

- 5 上記懸濁溶液に、化合物(4)をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分～24時間、好ましくは、10分～2時間が良い。反応温度としては、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $-5^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わ
- 10 ない。

- 次に、この反応溶液に、化合物(3)を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分～24時間、好ましくは、10分～2時間が良い。反応温度としては、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $-5^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ が良い。圧力
- 15 は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

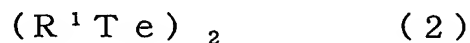
金属テルル、化合物(3)及び化合物(4)の使用割合としては、金属テルル1molに対して、化合物(3)を0.5～1.5mol、化合物(4)を0.5～1.5mol、好ましくは、化合物(3)を0.8～1.2mol、化合物(4)を0.8～1.2molとするのが良い。

- 20 反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再結晶精製等が好ましい。

- 本発明で使用されるアゾ系重合開始剤は、通常のラジカル重合で使用するアゾ系重合開始剤であれば特に制限はないが、例えば2,2'-アゾ
- 25 ビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(AMBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル

バレロニトリル) (ADV N)、1, 1'-アゾビス (1-シクロヘキサンカルボニトリル) (ACH N)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート (MAIB)、4, 4'-アゾビス (4-シアノバレリアン酸) (ACVA)、1, 1'-アゾビス (1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチルアミド)、1, 1'-アゾビス (1-シクロヘキサンカルボン酸メチル)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド等が挙げられる。

10 本発明で使用する式 (2) で表される化合物は、次の通りである。



[式中、 $R^1$ は、上記と同じ。]

$R^1$ で示される基は、上記に示した通りである。

15 好ましい式 (2) で示される化合物としては、 $R^1$ が  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、フェニル基が良い。

式 (2) で示される化合物は、具体的には、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、ジイソプロピルジテルリド、ジシクロプロピルジテルリド、ジ-n-ブチルジテルリド、ジ-sec-ブチルジテルリド、ジ-tert-ブチルジテルリド、ジシクロブチルジテルリド、ジフェニルジテルリド、ビス-(p-メトキシフェニル)ジテルリド、ビス-(p-アミノフェニル)ジテルリド、ビス-(p-ニトロフェニル)ジテルリド、ビス-(p-シアノフェニル)ジテルリド、ビス-(p-スルホニルフェニル)ジテルリド、ジナフチルジテルリド、ジピリジルジテルリド等が挙げられる。好ましくは、  
20 ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、ジ-n-ブチルジテルリド、ジフェニルジテルリドが良い。特に好  
25



ましくは、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-*n*-プロピルジテルリド、ジ-*n*-ブチルジテルリドが良い。

製造方法としては、具体的には金属テルルと式(4)で表される化合物を反応させる方法を挙げることができる。

- 5 金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)やテトラヒドロフラン(THF)等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、ヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ジアルキルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。有機溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、  
10 金属テルル1gに対して1~100ml、好ましくは、5~20mlが良い。

- 上記懸濁溶液に、式(4)で表される化合物をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、  
15 20℃~80℃、好ましくは、-10℃~40℃、より好ましくは、-5~40℃が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

- 次に、この反応溶液に、水(食塩水等の中性水、塩化アンモニウム水溶液等のアルカリ性水、塩酸水等の酸性水でも良い)を加え、攪拌する。  
20 反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-20℃~80℃、好ましくは、0℃~40℃、より好ましくは、15~40℃が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

- 金属テルル及び式(4)の化合物の使用割合としては、金属テルル1  
25 molに対して、式(4)の化合物を0.5~1.5mol、好ましくは、0.8~1.2molとするのが良い。

反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再沈殿精製等が好ましい。

本発明で使用するビニルモノマーとしては、ラジカル重合可能なものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メ  
5 タ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、  
(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル等の(メタ) アクリル酸エ  
ステル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸メチル  
10 シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸  
シクロドデシル等のシクロアルキル基含有不飽和モノマー、(メタ) ア  
クリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロト  
ン酸、無水マレイン酸等メチル等のカルボキシル基含有不飽和モノマー、  
N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド、N,N-ジメ  
15 チルアミノエチル(メタ) アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エ  
チル(メタ) アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)  
アクリレート等の3級アミン含有不飽和モノマー、N-2-ヒドロキシ  
-3-アクリロイルオキシプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウ  
ムクロライド、N-メタクリロイルアミノエチル-N,N,N-ジメチル  
20 ペンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩基含有不飽和  
モノマー、(メタ) アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有不飽和モ  
ノマー、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン(p-メ  
チルスチレン)、2-メチルスチレン(o-メチルスチレン)、3-メチ  
ルスチレン(m-メチルスチレン)、4-メトキシスチレン(p-メト  
25 キシスチレン)、p-t-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、  
p-tert-ブトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、2

ークロロスチレン（o-クロロスチレン）、4-クロロスチレン（p-クロロスチレン）、2,4-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、p-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）等の芳香族不飽和モノマー（スチレン系モノマー）、2-ビニルチオフェン、N-メチル-2-ビニルピロール、1-ビニル-2-ピロリドン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のヘテロ環含有不飽和モノマー、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のビニルアミド、（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系モノマー、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の $\alpha$ -オレフィン、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等のジエン類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリロニトリル、メチルビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を挙げることができる。

この中でも好ましくは、（メタ）アクリル酸エステル、シクロアルキル基含有不飽和モノマー、芳香族不飽和モノマー（スチレン系モノマー）、（メタ）アクリルアミド系モノマー、（メタ）アクリロニトリル、メチルビニルケトンが良い。

好ましい（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル〔2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート〕が挙げられる。特に好ましくは、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸-2-ヒド

ロキシエチル〔2-ヒドロキシエチルメタアクリレート〕が良い。

好ましいシクロアルキル基含有不飽和モノマーとしては、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニルが良い。特に好ましくは、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルが良い。

好ましいスチレン系モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ - $t$ - $e$ - $r$ - $t$ -ブチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $p$ -スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)が挙げられる。特に好ましくは、スチレン、 $p$ -クロロスチレンが良い。

好ましい(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、 $N$ -イソプロピル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。特に好ましくは、 $N$ -イソプロピルメタアクリルアミドが良い。

尚、上記の「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の総称である。

本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法は、具体的には次の通りである。

不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと式(1)で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤と式(2)で示される化合物を混合する。次に、上記混合物を撹拌する。反応温度、反応時間は、適宜調節すればよいが、通常、 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で、1分 $\sim$ 100時間撹拌する。好ましくは、 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で、0.1 $\sim$ 30時間撹拌するのが良い。この時、圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。この時、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が良い。特に好ましく

は、窒素が良い。

ビニルモノマーと式(1)で示される有機テルル化合物の使用量としては、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、式(1)で示される有機テルル化合物 1 mol に対して、ビニルモノマーを 5 ~ 10,000 mol、好ましくは 50 ~ 5,000 mol とするのが良い。

式(1)で示される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤の使用量としては、通常、式(1)で示される有機テルル化合物 1 mol に対して、アゾ系重合開始剤 0.01 ~ 100 mol、好ましくは 0.1 ~ 10 mol、特に好ましくは 0.1 ~ 5 mol とするのが良い。

式(1)で示される有機テルル化合物と式(2)で示される化合物の使用量としては、通常、式(1)で示される有機テルル化合物 1 mol に対して、式(2)で示される化合物 0.1 ~ 100 mol、好ましくは 0.1 ~ 10 mol、特に好ましくは 0.1 ~ 5 mol とするのが良い。

反応は、通常、無溶媒で行うが、ラジカル重合で一般に使用される有機溶媒或いは水性溶媒を使用しても構わない。使用できる有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、トリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。また、水性溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、例えば、ビニルモノマー 1 g に対して、溶媒を 0.01 ~ 50 ml、好ましくは、0.05 ~ 10 ml が、特に好ましくは、0.1 ~ 1 ml が良い。

次に、上記混合物を攪拌する。反応温度、反応時間は、得られるリビ

ングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、20～150℃で、1分～100時間攪拌する。好ましくは、40～100℃で、0.1～30時間攪拌するのが良い。更に好ましくは、40～80℃で、0.1～15時間攪拌するのが良い。この  
5 ように低い重合温度及び短い重合時間であっても高い収率と精密なPDを得ることができるのが、本発明の特徴である。この時、圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。

反応終了後、常法により使用溶媒や残存モノマーを減圧下除去して目的ポリマーを取り出したり、目的ポリマー不溶溶媒を使用して再沈澱処理により目的物を単離する。反応処理については、目的物に支障がなければどのような処理方法でも行う事が出来る。  
10

本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法では、ビニルモノマーを複数使用することができる。例えば、2種以上のビニルモノマーを同時に反応させるとランダム共重合体を得ることができる。該ランダム共  
15 重合体は、モノマーの種類に関係なく、反応させるモノマーの比率（モル比）通りのポリマーを得ることができる。ビニルモノマーAとビニルモノマーBを同時に反応させランダム共重合体を得るとほぼ原料比（モル比）通りのものを得ることができる。また、2種のビニルモノマーを順次反応させるとブロック共重合体を得ることができる。該ブロック共  
20 重合体は、モノマーの種類に関係なく、反応させるモノマーの順番によるポリマーを得ることができる。ビニルモノマーAとビニルモノマーBを順番に反応させブロック共重合体を得ると、反応させる順番によりA－Bのもの、B－Aのものを得ることができる。

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、優れた分子量制御及び分子量分布制御を非常に温和な条件下で行うことができる。特に、反応時間  
25 に関しては、従来のリビングラジカル重合に比べて、短縮することがで

きる。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量は、反応時間及び有機テルル化合物の量により調整可能であるが、数平均分子量 500 ~ 1,000,000 のリビングラジカルポリマーを得ることができる。

- 5 特に数平均分子量 1,000 ~ 50,000 のリビングラジカルポリマーを得るのに好適である。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量分布 ( $PD = M_w / M_n$ ) は、1.05 ~ 1.50 の間で制御される。更に、分子量分布 1.05 ~ 1.30、更には 1.10 ~ 1.20、特に 1.09 ~ 1.20、  
10 1.09 ~ 1.17、1.09 ~ 1.12 のより狭いリビングラジカルポリマーを得ることができる。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの末端基は、有機テルル化合物由来のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基が、また、成長末端  
15 は、反応性の高いテルルであることが確認されている。従って、有機テルル化合物をリビングラジカル重合に用いることにより従来のリビングラジカル重合で得られるリビングラジカルポリマーよりも末端基を他の官能基へ変換することが容易である。これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤（マ  
20 クロイニシエーター）として用いることができる。

即ち、本発明のマクロリビングラジカル重合開始剤を用いて、例えばメタクリル酸メチルースチレン等の A-B ジブロック共重合体、スチレン-メタクリル酸メチルの B-A ジブロック共重合体、メタクリル酸メチルースチレン-メタクリル酸メチル等の A-B-A トリブロック共重  
25 合体、メタクリル酸メチルースチレン-アクリル酸ブチル等の A-B-C トリブロック共重合体を得ることができる。これは、本発明の式

(1) で示される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式 (2) で表されるジテルリド化合物で、種々の異なったタイプのビニル系モノマーをコントロールできること、また、リビングラジカル重合開始剤により得られるリビングラジカルポリマーの成長末端に反応性の高いテルルが存在していることによるものである。

ブロック共重合体の製造方法としては、具体的には次の通りである。

A-Bジブロック共重合体の場合、例えば、メタクリル酸メチルースチレン共重合体の場合は、上記のリビングラジカルポリマーの製造方法と同様に、まず、メタクリル酸メチルと式 (1) で示される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式 (2) で表されるジテルリド化合物を混合し、ポリメタクリル酸メチルを製造後、続いてスチレンを混合して、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を得る方法が挙げられる。

A-B-Aトリブロック共重合体やA-B-Cトリブロック共重合体の場合も、上記の方法でA-Bジブロック共重合体を製造した後、ビニルモノマー (A) 或いはビニルモノマー (C) を混合し、A-B-Aトリブロック共重合体やA-B-Cトリブロック共重合体を得る方法が挙げられる。

本発明の上記ジブロック共重合体の製造においては、最初のモノマーの単独重合体の製造の時、及び引き続くジブロック共重合体の製造の時の一方又は両方において、式 (1) で示される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式 (2) で表されるジテルリド化合物を用いることができる。

また、本発明の上記トリブロック共重合体の製造においては、第1のモノマーの単独重合体の製造の時、その次のジブロック共重合体の製造の時、更に引き続くトリブロック共重合体の製造の時の少なくとも1回以上、式 (1) で示される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式



(2) で表されるジテルリド化合物を用いることができる。

上記で、各ブロックを製造後、そのまま次のブロックの反応を開始しても良いし、一度反応を終了後、精製してから次のブロックの反応を開始しても良い。ブロック共重合体の単離は通常の方法により行うことができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが何らこれらに限定されるものではない。また、実施例及び比較例において、各種物性測定は以下の方法で行った。

(1) 有機テルル化合物、ジテルリド化合物及びリピングラジカルポリマーの同定

有機テルル化合物、ジテルリド化合物を、 $^1\text{H-NMR}$ 及びMSの測定結果から同定した。また、リピングラジカルポリマーの分子量及び分子  
15 量分布は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を用いて求めた。使用した測定機は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ : Varian Gemini 2000 (300 MHz for  $^1\text{H}$ )、JEOL JNM-A400 (400 MHz for  $^1\text{H}$ )

20 MS (HRMS): JEOL JMS-300

分子量及び分子量分布: 液体クロマトグラフ Shimadzu LC-10 (カラム: Shodex K-804L + K-805L、ポリスチレンスタンダード: TOSOH TSK Standard、ポリメチルメタクリレートスタンダード: Shodex Standard M-  
25 75)

合成例 1 (2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオニトリル)

金属テルル〔Aldrich製、商品名：Tellurium (−40 mesh)〕 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム（関東化学株式会社製、ジエチルエーテル溶液） 52.9 ml (1.04 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) を、  
5 室温でゆっくり滴下した（10 分間）。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した（20 分間）。この反応溶液に、2-ブロモ-2-メチル-2-プロピオニトリル 10.4 g (70 mmol) を室温で加え、2 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、赤色油状物 4.10 g (収率 39%) を得た。

10 IR、HRMS、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR により 2-メチル-2-メチルテラニル-2-プロピオニトリルであることを確認した。

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2217, 1713, 1458, 1370, 1225, 1117, 835

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NTe}(\text{M})^+$ ,  
15 212.9797; Found 212.9799

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.91 (s, 6H), 2.38 (s, 3H,  $\text{TeCH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) −15.5, 2.2, 30.3, 125.1

20 合成例 2 (エチル-2-メチル-2-メチルテラニル-2-プロピオネート)

金属テルル（上記と同じ） 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム（上記と同じ） 52.9 ml

（1.04 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol）を、室温でゆっくり滴下した（10 分間）。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した（20 分間）。この反応溶液に、エチル-2-ブロモイ

25

ソブチレート 10.7 g (55 mmol) を室温に加え、2時間撹拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 6.53 g (収率 51%) を得た。

IR、HRMS、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRによりエチル-2-メチル-2-ブチルテラニル-プロピネートであることを確認した。

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1700, 1466, 1385, 1296, 1146, 1111, 1028

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Te}$  (M)<sup>+</sup>, 260.0056; Found 260.0053

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.27 (t,  $J=6.9$  Hz, 3H), 1.74 (s, 6H), 2.15 (s, 3H,  $\text{TeCH}_3$ ), 4.16 (q,  $J=7.2$  Hz, 2H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) -17.38, 13.89, 23.42, 27.93, 60.80, 176.75

合成例 3 (エチル-2-メチル-2-*n*-ブチルテラニル-プロピオネート)

金属テルル (上記と同じ) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これに *n*-ブチルリチウム (Aldrich 製、1.6 M ヘキサン溶液) 34.4 ml (55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで撹拌した (20 分間)。この反応溶液に、エチル-2-ブロモイソブチレート 10.7 g (55 mmol) を室温に加え、2時間撹拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 8.98 g (収率 59.5%) を得た。

$^1\text{H}$ -NMRによりエチル-2-メチル-2-*n*-ブチルテラニル-プロピネートであることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.93 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 1.25 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.37 (m, 2H), 1.74 (s, 6H), 1.76 (m, 2H), 2.90 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 4.14 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H)

5 合成例 4 (ジメチルジテルリド)

金属テルル [Aldrich 製、商品名: Tellurium (-40 mesh)] 3.19 g (25 mmol) を THF 25 ml に懸濁させ、メチルリチウム (関東化学株式会社製、ジエチルエーテル溶液) 25 ml (28.5 mmol) を 0℃ でゆっくり加えた (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10 分間)。この反応溶液に、塩化アンモニウム溶液 20 ml を室温で加え、1 時間攪拌した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで 3 回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、黒紫色油状物 2.69 g (9.4 mmol; 収率 75%) を得た。

15 MS (HRMS)、 $^1\text{H-NMR}$  によりジメチルジテルリドであることを確認した。

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Te}_2$  (M)<sup>+</sup>, 289.8594; Found 289.8593

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.67 (s, 6H)

20 合成例 5 (ジ-n-ブチルジテルリド)

金属テルル (上記と同じ) 3.19 g (25 mmol) を THF 25 ml に懸濁させ、n-ブチルリチウム (Aldrich 製、1.6 M ヘキサン溶液) 17.2 ml (27.5 mmol) を 0℃ でゆっくり加えた (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10 分間)。この反応溶液に、塩化アンモニウム溶液 20 ml を室温で加え、1 時間攪拌した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテル

で3回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、黒紫色油状物4.41g (11.93mmol : 収率95%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ によりジ-n-ジテルリドであることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.93 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H), 1.39 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 3.11 (t,  $J=7.6$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{Te}$ )

#### 参考例1

合成例1で用いた2-ブロモ-2-メチルプロピオニトリルの製造は以下のように行った。

10 イソブチロニトリル (200mmol) と3臭化リン ( $\text{PBr}_3$ , 200mmol) のエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ , 100ml) 溶液に反応容器を氷バスで冷やしながら臭素をゆっくりと加えた。滴下終了後、室温で14時間反応させた。反応溶液を氷水に静かに注いでワークアップ後、エーテルで抽出 (3回)、硫酸マグネシウムで乾燥、濾過して硫酸マグネシウムを除き、濾液をエバポレーターで溶媒留去して濃縮した。得られた濃縮物を蒸留で精製した。無色透明の液体 (沸点  $57^\circ\text{C}/43\text{mmHg}$ ) 17.08gを得た。収率58%。

#### 実施例1

20 窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート [stabilized with Hydroquinone (HQ)] 1.00g (10mmol) と合成例1で製造した化合物21.1mg (0.10mmol) とAIBN (大塚化学株式会社製、商品名:AIBN) 16.4mg (0.10mmol) と合成例4で製造した化合物28.5mg (0.10mmol) を  $60^\circ\text{C}$  で2時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム5mlに溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン200ml中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによ

りポリメチルメタクリレート 0.977 g を得た。

GPC 分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

- 5 窒素置換したグローブボックス内で、AIBN（上記と同じ）（0.10 mmol）と合成例 4 で製造した化合物（0.10 mmol）とメチルメタクリレート（上記と同じ）（10 mmol）を加え 80℃で 4 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室
- 10 温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートを得た。GPC 分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果を表 1 に示す。

【表 1】

	条件	収率	Mn	PD
実施例 1	60℃、2 hr	98%	9600	1.15
比較例 1	80℃、4 hr	98%	16300	2.10

- 15 実施例 1 と比較例 1 とを比較すれば明らかなように、式（1）で表される化合物を用いた場合、狭い分子量分布（PD 値がより 1 に近い）のリビングラジカルポリマーが得られることがわかる。

#### 実施例 2

- 20 窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g（10 mmol）と合成例 1 で製造した化合物 21.1 mg（0.10 mmol）と AIBN（上記と同じ）16.4 mg（0.10 mmol）と合成例 4 で製造した化合物 28.5 mg（0.10 mmol）を 60℃で 11 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪

拌しているメタノール 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを得た（収率 57 %）。

GPC 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）の結果、 $M_n$  6200、 $PD=1.17$ であった。

### 5 実施例 3

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸 n-ブチル (stabilized with Hydroquinone) 1.28 g (10 mmol) と合成例 1 で製造した化合物 21.1 mg (0.10 mmol) と AIBN (上記と同じ) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造した化合物 28.5 mg (0.10 mmol) を 60℃で 24 時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル酸 n-ブチルを得た（収率 14 %）。

15 GPC 分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果、 $M_n$  1800、 $PD=1.12$ であった。

### 実施例 4

窒素置換したグローブボックス内で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート [stabilized with Hydroquinone mono methyl ether (MEHQ)] (和光純薬工業株式会社製) 1.30 g (10 mmol) と合成例 1 で製造した化合物 21.1 mg (0.10 mmol) と AIBN (上記と同じ) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造した化合物 28.5 mg (0.10 mmol) と DMF 1 ml に溶解し、60℃で 2 時間撹拌した。反応終了後、25 溶媒と残モノマーを減圧 (<0.1 mmHg) 下、60~80℃で 12 時間吸引ろ過、乾燥することによりポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリ

レート 1.168 g を得た (収率 90%)。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) の結果、 $M_n$  22300、 $PD=1.18$  であった。

#### 実施例 5

- 5 窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート (上記と同じ) 1.00 g (10 mmol) と合成例 2 で製造した化合物 26.0 mg (0.10 mmol) と AIBN (上記と同じ) 8.2 mg (0.05 mmol) と合成例 4 で製造した化合物 14.3 mg (0.05 mmol) を 60℃ で 2 時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶  
10 解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート (収率: 59.7%) を得た。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) の結果、 $M_n$  12000、 $PD=1.09$  であった。

#### 15 実施例 6

- 窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート (上記と同じ) 1.00 g (10 mmol) と合成例 2 で製造した化合物 26.0 mg (0.10 mmol) と AIBN (上記と同じ) 8.2 mg (0.05 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) を 60℃ で 2 時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶  
20 解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート (収率: 41.3%) を得た。

- GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準)  
25 の結果、 $M_n$  12000、 $PD=1.10$  であった。

#### 実施例 7



窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート（上記と同じ）1.00 g（10 mmol）と合成例3で製造した化合物30.18 mg（0.10 mmol）とAIBN（上記と同じ）8.2 mg（0.05 mmol）と合成例4で製造した化合物14.3 mg（0.05 mmol）を60℃で2時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム5 mlに溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン200 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート（収率：64.3%）を得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果、 $M_n$  14000、 $PD=1.10$ であった。

#### 実施例8

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート（上記と同じ）1.00 g（10 mmol）と合成例3で製造した化合物30.18 mg（0.10 mmol）とAIBN（上記と同じ）8.2 mg（0.05 mmol）と合成例5で製造した化合物18.5 mg（0.05 mmol）を60℃で2時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム5 mlに溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン200 ml中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート（収率：61.8%）を得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果、 $M_n$  14800、 $PD=1.17$ であった。

#### 実施例9

窒素置換したグローブボックス内で、n-ブチルメタクリレート〔stabilized with Hydroquinone (HQ)〕（和光純薬工業株式会社製）1.42 g（10 mmol）と合成例3で製造した化合物30.18 mg（0.10 mmol）とMAIB（大塚化学株

式会社製、商品名：MAIB) 11.52 mg (0.05 mmol) と合成例5で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) を60℃で2時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリn-ブチルメタクリレート (収率：87.0%) を得た。

GPC分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) の結果、Mn 16000、PD=1.20であった。

#### 実施例10

10 窒素置換したグローブボックス内で、n-ブチルメタクリレート (上記と同じ) 1.42 g (10 mmol) と合成例3で製造した化合物 30.18 mg (0.10 mmol) と2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド (和光純薬工業株式会社製、商品名：V-30) 7.0 mg (0.05 mmol) と合成例5で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) を100℃で1時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリn-ブチルメタクリレート (収率：86.0%) を得た。

15 GPC分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) の結果、Mn 17000、PD=1.17であった。

#### 実施例11

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸シクロヘキシル [stabilized with Hydroquinone (HQ)] (和光純薬工業株式会社製) 1.68 g (10 mmol) と合成例3で製造した化合物 30.18 mg (0.10 mmol) と2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオニトリル (大塚化学株式会社製、商品名：AM

BN) 9.6 mg (0.05 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) を 60℃ で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリル酸シクロヘキシル (収率: 92.0%) を得た。GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) の結果、Mn 13000、PD=1.38 であった。

#### 実施例 12

窒素置換したグローブボックス内で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート [stabilized with Hydroquinone mono methyl ether (MEHQ)] (和光純薬工業株式会社製) 1.301 g (10 mmol) と合成例 3 で製造した化合物 30.18 mg (0.10 mmol) と 4,4'-アゾビス-4-シアノバレリク酸 (大塚化学株式会社製、商品名: ACVA) 14.0 mg (0.05 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) と DMF 0.5 ml を 60℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、メタノール 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (収率: 96.0%) を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) の結果、Mn 29000、PD=1.38 であった。

#### 実施例 13

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリル酸イソボルニル [stabilized with Hydroquinone mono methyl ether (MEHQ)] (三菱レイヨン株式会社製) 2.

22 g (10 mmol) と合成例 3 で製造した化合物 30.18 mg  
(0.10 mmol) と 1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボ  
ニトリル (大塚化学株式会社製、商品名: ACHN) 12.2 mg (0.  
05 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mm  
5 ol) を 60℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に  
溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。  
沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリ  
ル酸イソボルニル (収率: 66.0%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) の結果、Mn  
10 13000、PD=1.34 であった。

#### 実施例 14

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 4.00  
g (40 mmol) と合成例 2 で製造したエチル-2-メチル-2-メ  
チルテラニル-プロピオネート 26.0 mg (0.10 mmol) と 2,  
15 2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) (和光  
純薬株式会社製、商品名: V-70) 15.4 mg (0.05 mmol)  
と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol)  
1) を 60℃ で 3 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶  
解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈  
20 殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタ  
クリレート 0.845 g を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) に  
より、Mn 10900、PD=1.17 であった。

#### 実施例 15

25 窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 2.00  
g (20 mmol) と合成例 2 で製造したエチル-2-メチル-2-メ

チルテラニループロピオネート 26.0 mg (0.10 mmol) と AIBN (大塚化学株式会社製、商品名: AIBN) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を室温で攪拌し、均一の溶液とした。そこから、1.0 g の溶液を抜き取り、別の反応容器に加えた後、60℃で3時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.887 g を得た。

- 10 GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n$  20600、 $PD=1.15$  であった。

#### 実施例 16

- 窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 5.01 g (50 mmol) と合成例 2 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニループロピオネート 26.0 mg (0.10 mmol) と AIBN (大塚化学株式会社製、商品名: AIBN) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を室温で攪拌し、均一の溶液とした。そこから、1.0 g の溶液を抜き取り、別の反応容器に加えた後、60℃で3時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.639 g を得た。

- 25 GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n$  32100、 $PD=1.18$  であった。

#### 実施例 17

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 10.0 g (100 mmol) と合成例 2 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート 26.0 mg (0.10 mmol) と AIBN (大塚化学株式会社製、商品名: AIBN) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を室温で攪拌し、均一の溶液とした。そこから、1.00 g の溶液を抜き取り、別の反応容器に加えた後、60℃で3時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.740 g を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n$  71300、 $PD=1.17$  であった。

#### 実施例 18

15 窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート 20.0 g (200 mmol) と合成例 2 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート 26.0 mg (0.10 mmol) と AIBN (大塚化学株式会社製、商品名: AIBN) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を室温で攪拌し、均一の溶液とした。そこから、1.00 g の溶液を抜き取り、メチルメタクリレート 5.01 g (50 mmol) の溶液に加え、室温で攪拌した。そこから、1.00 g の溶液を抜き取り、別の反応容器に加えた後、60℃で3時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.852 g を得た。

G P C 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n$  148000、 $P D = 1.22$ であった。

#### 実施例 19

窒素置換したグローブボックス内で、パラクロロスチレン（東京化成工業）1.38 g（10 mmol）と合成例 2 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート 26.0 mg（0.10 mmol）と A I B N（大塚化学株式会社製、商品名：A I B N）16.4 mg（0.10 mmol）と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg（0.10 mmol）を 60℃で 16 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリパラクロロスチレン 1.284 g を得た。

G P C 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n$  10300、 $P D = 1.24$ であった。

#### 15 実施例 20

窒素置換したグローブボックス内で、パラクロロスチレン（東京化成工業）1.38 g（10 mmol）と合成例 3 で製造したエチル-2-メチル-2-ブチルテラニル-プロピオネート 30.18 mg（0.10 mmol）と A I B N（大塚化学株式会社製、商品名：A I B N）16.4 mg（0.10 mmol）と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg（0.10 mmol）を 60℃で 17 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリパラクロロスチレン 1.260 g を得た。

25 G P C 分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n$  12100、 $P D = 1.05$ であった。

## 実施例 2 1

窒素置換したグローブボックス内で、メタクリロニトリル（東京化成工業）0.67 g（10 mmol）と合成例 3 で製造したエチル-2-メチル-2-ブチルテラニル-プロピオネート 30.18 mg（0.10 mmol）と AIBN（大塚化学株式会社製、商品名：AIBN）16.4 mg（0.10 mmol）と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg（0.10 mmol）を 60℃で 20 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメタクリロニトリル 0.359 g を得た。

GPC 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n$  2400、 $PD=1.23$ であった。

## 実施例 2 2

窒素置換したグローブボックス内で、メチルビニルケトン（東京化成工業）0.70 g（10 mmol）と合成例 3 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート 30.18 mg（0.10 mmol）と AIBN（大塚化学株式会社製、商品名：AIBN）16.4 mg（0.10 mmol）と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg（0.10 mmol）を 60℃で 20 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルビニルケトン 0.369 g を得た。

GPC 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、 $M_n$  1700、 $PDI=1.44$ であった。

## 25 実施例 2 3

窒素置換したグローブボックス内で、N-イソプロピルメタクリルア



ミド (Aldrich 製) 1.27 g (10 mmol) と合成例 3 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート 30.18 mg (0.10 mmol) と AIBN (大塚化学株式会社製、商品名: AIBN) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を DMF 2 ml に溶解した後、60℃で20時間攪拌した。反応終了後、DMF を減圧留去した後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌している 55℃に加熱したヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリN-イソプロピルメタクリルアミド 0.369 g を得た。

GPC 分析 (ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準) により、 $M_n$  14200、 $PD=1.11$  であった。

#### 実施例 24

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 3 で製造した化合物 30.18 mg (0.10 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) と MAIB (上記と同じ) 11.52 mg (0.05 mmol) とメチルメタクリレート (上記と同じ) 1.00 g (10 mmol) とスチレン 0.52 g (5 mmol) を 60℃で8時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりメチルメタクリレートとスチレンのランダム共重合体 (収率: 90.0%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) の結果、 $M_n$  16000、 $PD=1.25$  であった。

#### 25 実施例 25

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 3 で製造した化合物 30.

1 8 m g ( 0 . 1 0 m m o l ) と合成例 5 で製造した化合物 1 8 . 5 m g  
( 0 . 0 5 m m o l ) と M A I B ( 上記と同じ ) 1 1 . 5 2 m g ( 0 . 0  
5 m m o l ) とメチルメタクリレート ( 上記と同じ ) 1 . 0 0 1 g ( 1  
0 m m o l ) とスチレン 1 . 0 4 g ( 1 0 m m o l ) を 6 0 ° C で 8 時間  
5 攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を  
攪拌しているヘキサン 2 0 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温  
で吸引ろ過、乾燥することによりメチルメタクリレートとスチレンのラン  
ダム共重合体 ( 収率 : 8 5 . 0 % ) を得た。

G P C 分析 ( ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準 ) の結果、M n  
10 2 0 0 0 0 、 P D = 1 . 2 0 であった。

#### 実施例 2 6

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 3 で製造した化合物 3 0 .  
1 8 m g ( 0 . 1 0 m m o l ) と合成例 5 で製造した化合物 1 8 . 5 m g  
( 0 . 0 5 m m o l ) と M A I B ( 上記と同じ ) 1 1 . 5 2 m g ( 0 . 0  
15 5 m m o l ) とメチルメタクリレート ( 上記と同じ ) 0 . 5 0 g ( 5 m  
m o l ) とスチレン 1 . 0 4 g ( 1 0 m m o l ) を 6 0 ° C で 8 時間攪拌  
した。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌  
しているヘキサン 2 0 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸  
引ろ過、乾燥することによりメチルメタクリレートとスチレンのランダ  
ム共重合体 ( 収率 : 9 0 . 0 % ) を得た。  
20

G P C 分析 ( ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準 ) の結果、M n  
1 4 0 0 0 、 P D = 1 . 2 7 であった。

#### 実施例 2 7

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 3 で製造した化合物 3 0 .  
25 1 8 m g ( 0 . 1 0 m m o l ) と合成例 5 で製造した化合物 1 8 . 5 m g  
( 0 . 0 5 m m o l ) と M A I B ( 上記と同じ ) 1 1 . 5 2 m g ( 0 . 0

5 mmol) とメチルメタクリレート (上記と同じ) 0.50 g (5 mmol) と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 0.65 g (5 mmol) を 60℃ で 4 時間攪拌した。反応終了後、DMF 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿した  
5 ポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりメチルメタクリレートと 2-ヒドロキシエチルメタクリレートのランダム共重合体 (収率: 92.0%) を得た。

GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) の結果、 $M_n$  15000、 $PD=1.36$  であった。

#### 10 実施例 28

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 3 で製造した化合物 30.18 mg (0.10 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) と MAIB (上記と同じ) 11.52 mg (0.05 mmol) とメチルメタクリレート (上記と同じ) 0.50 g (5 mmol) とメタクリロニトリル 0.34 g (5 mmol) を 60℃ で 8  
15 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりメチルメタクリレートとメタクリロニトリルのランダム共重合体 (収率: 65.0%) を得た。

20 GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) の結果、 $M_n$  15000、 $PD=1.33$  であった。

#### 実施例 29

窒素置換したグローブボックス内で、合成例 3 で製造した化合物 30.18 mg (0.10 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg  
25 (0.05 mmol) と MAIB (上記と同じ) 11.52 mg (0.05 mmol) とメチルメタクリレート (上記と同じ) 0.50 g (5 mmol) とメタクリロニトリル 0.34 g (5 mmol) を 60℃ で 8 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりメチルメタクリレートとメタクリロニトリルのランダム共重合体 (収率: 65.0%) を得た。

mmol) とメチルビニルケトン 0.35 g (5 mmol) を 60℃ で 8 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりメチルメタクリレートとメチルビ  
5 ニルケトンのランダム共重合体 (収率: 78.0%) を得た。  
GPC 分析 (ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準) の結果、 $M_n$  7400、 $PD = 1.11$  であった。

### 実施例 30

ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) - (N-イソプロピルメタク  
10 リルアミド) 共重合体の合成 (50 equiv + 50 equiv)

窒素置換したグローブボックス内で、N-イソプロピルアクリルアミド (Aldrich 製) 0.566 g (5 mmol)、N-イソプロピルメタクリルアミド (Aldrich 製) 0.636 g (5 mmol) と合成例 3 で製造したエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピ  
15 オネート 30.0 mg (0.10 mmol) と AIBN (大塚化学株式会社製、商品名: AIBN) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造したジメチルジテルリド 28.5 mg (0.10 mmol) を DMF 2 ml に溶解した後、60℃ で 18 時間攪拌した。反応中の溶液を採取し、 $^1H$ -NMR スペクトルを用いて残存モノマーの比を求めたところ、65 : 55 程度で N-イソプロピルアクリルアミドの方が N-イ  
20 ソプロピルメタクリルアミドよりも若干多く残っているが、ほぼ仕込み比と同じ割合で重合が進んでいることがわかった。DMF を減圧留去した後、クロロホルム 5 ml に溶解した。その溶液を攪拌している 55℃ に加熱したヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で  
25 吸引ろ過、乾燥することによりポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) - (N-イソプロピルメタクリルアミド) 共重合体 0.373 g を

得た。

G P C 分析（ポリメタクリル酸メチル標準サンプルの分子量を基準）により、M n 4 3 0 0、P D = 1.1 3 であった。

# 試験例 1

## 5 C, H, N の元素分析

実施例 2 4 ~ 2 9 で得られた各種ランダム共重合体をそれぞれ元素分析装置（株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ製、有機元素分析装置 M I C R O C O R D E R J M 1 0）を用いて元素分析を行った。結果を表 2 に示す。

10 【表 2】

実施例	仕込みモノマー比 (mol%)	重合結果モノマー比 (mol%)
2 4	MMA : St = 66.7 : 33.3	MMA : St = 64.8 : 35.2
2 5	MMA : St = 50.0 : 50.0	MMA : St = 47.8 : 52.2
2 6	MMA : St = 33.3 : 66.7	MMA : St = 32.2 : 67.8
2 7	MMA : HEMA = 50.0 : 50.0	MMA : HEMA = 52.4 : 47.6
2 8	MMA : MAN = 50.0 : 50.0	MMA : MAN = 51.5 : 48.5
2 9	MMA : MVK = 50.0 : 50.0	MMA : MVK = 58.0 : 42.0

表 2 より、本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法では、ほぼ原料比（モル比）通りのランダム共重合体を得ることができる。

## 15 産業上の利用可能性

本発明によれば、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布制御を可能とするリビングラジカルポリマーの製造方法を提供する。

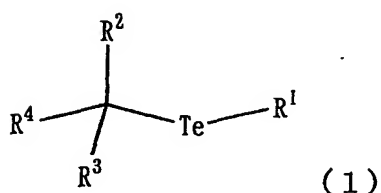
特に本発明ではスチレンのみならずその他の（メタ）アクリル酸エステルのようなビニルモノマーであっても、温和な条件下で、より一層精密な分子量及び分子量分布（P D = M w / M n）を有するリビングラジ

カルポリマーを製造することができる。

また、本発明の重合方法により得られるリビングラジカルポリマーは、末端基を他の官能基へ変換することが容易であり、さらに、マクロモノマーの合成、架橋点としての利用、相容化剤、ブロックポリマーの原料等として用いることができる。

## 請求の範囲

1. 式(1)で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式  
 (2)で示されるジテルリド化合物を用いて、ビニルモノマーを重合す  
 5 ることを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。



- [式中、 $R^1$ は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 $R^4$ は、アリール基、置換アリール基、芳香族  
 10 ヘテロ環基、アシル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。]



[式中、 $R^1$ は、上記と同じ。]

2. 式(1)で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式  
 (2)で示されるジテルリド化合物を用いて、ビニルモノマーを重合し  
 15 て得られうるリビングラジカルポリマー。
3. 式(1)で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式  
 (2)で示されるジテルリド化合物の混合物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/00-4/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	Atsushi GOTO et al., "Mechanism-Based Invention of High-Speed Living Radical Polymerization Using Organotellurium Compounds and Azo-Initiators", Journal of the American Chemical Society, 03 July, 2003 (03.07.03), Vol.125, No.29, pages 8720 to 8721	1-3
X	Shigeru YAMAGO et al., "Tailored Synthesis of Structurally Defined Polymers by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)", Journal of the American Chemical Society, 20 November, 2002 (20.11.02), Vol.124, No.46, pages 13666 to 13667	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 June, 2004 (01.06.04)Date of mailing of the international search report  
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2004/014962 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Full descriptions (Family: none)	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/00-4/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	Atsushi GOTO et al., "Mechanism-Based Invention of High-Speed Living Radical Polymerization Using Organotellurium Compounds and Azo-Initiators", Journal of the American Chemical Society, 2003. 07. 23, Vol.125, No.29, pages 8720 to 8721	1-3
X	Shigeru YAMAGO et al., "Tailored Synthesis of Structurally Defined Polymers by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)", Journal of the American Chemical Society, 2002. 11. 20, Vol.124, No.46, pages 13666 to 13667	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.06.2004

国際調査報告の発送日

29.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	W0 2004/014962 A1 (大塚化学株式会社), 2004. 02. 19, 明細書 全体 (ファミリーなし)	1-3